

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①⑪ N° de publication :

2 765 120

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national :

97 08214

⑤① Int Cl⁶ : B 01 D 53/94, B 01 D 53/56, B 01 J 23/46, 23/62 //
(B 01 J 23/46, 101:00, 101:80, 101:90, 103:26) (B 01 J 23/62,
101:00, 101:80, 101:90, 103:26)

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 30.06.97.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 31.12.98 Bulletin 98/53.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : RHODIA CHIMIE — FR.

⑦② Inventeur(s) : BARTHE PHILIPPE, LECLERCQ
JEAN MARC et SEGUELONG THIERRY.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : RHODIA SERVICES.

⑤④ PROCÉDE DE TRAITEMENT DE GAZ POUR LA RÉDUCTION DES ÉMISSIONS DES OXYDES D'AZOTE,
UTILISANT UN CATALYSEUR A BASE DE RUTHENIUM OU DE RUTHENIUM ET D'ETAIN.

⑤⑦ Selon un premier mode de réalisation de l'invention, le
procédé de traitement de gaz pour la réduction des émis-
sions des oxydes d'azote est caractérisé en ce qu'on utilise
une composition catalytique comprenant du ruthénium sur
un support qui est soit un support à structure rutile, soit un
support contenant un alcalin, un alcalino-terreux ou une ter-
re rare, le ruthénium ayant été déposé sur le support sous
forme d'un sel, d'un sol ou d'un complexe.

Selon un second mode de réalisation de l'invention, le
procédé est caractérisé en ce qu'on utilise une composition
catalytique dont la phase catalytique comprend du ruthé-
nium et de l'étain. Le rapport atomique Sn/ Ru peut varier
entre 0, 1 et 10 et encore plus particulièrement entre 1 et 6.

Le procédé de l'invention s'applique plus particulière-
ment au traitement des gaz d'échappement de moteurs die-
sel ou de moteurs fonctionnant en mélange pauvre.

FR 2 765 120 - A1



**PROCEDE DE TRAITEMENT DE GAZ POUR LA REDUCTION DES EMISSIONS DES
OXYDES D'AZOTE, UTILISANT UN CATALYSEUR A BASE
DE RUTHENIUM OU DE RUTHENIUM ET D'ETAIN**

5

RHONE-POULENC CHIMIE

La présente invention concerne un procédé de traitement de gaz pour la réduction des émissions des oxydes d'azote, utilisant un catalyseur à base de ruthénium ou de ruthénium et d'étain.

10 On sait que la réduction des émissions des oxydes d'azote (NOx) des gaz d'échappement des moteurs d'automobiles notamment est effectuée à l'aide de catalyseurs "trois voies" qui utilisent stoechiométriquement les gaz réducteurs présents dans le mélange. Tout excès d'oxygène se traduit par une détérioration brutale des performances du catalyseur.

15 Or, certains moteurs comme les moteurs diesel ou les moteurs essence fonctionnant en mélange pauvre (lean burn) sont économes en carburant mais émettent des gaz d'échappement qui contiennent en permanence un large excès d'oxygène d'au moins 5% par exemple. Un catalyseur trois voies standard est donc sans effet sur les émissions en NOx de ces moteurs. Par ailleurs, la limitation des émissions en NOx est
20 rendue impérative par le durcissement des normes en post combustion automobile qui s'étendent maintenant à ce type de moteurs.

Par ailleurs, les systèmes catalytiques qui se sont révélés actifs pour l'élimination des NOx en présence d'oxygène présentent un domaine d'activité qui diminue fortement au delà de 300°C. En outre, quand ces systèmes fonctionnent en présence d'un
25 hydrocarbure, ils peuvent donner lieu à une production d'une certaine quantité de N₂O.

L'objet de l'invention est de procurer un système catalytique qui puisse être utilisé pour le traitement des gaz contenant des NOx et notamment ceux à teneur élevée en oxygène.

Un autre objet de l'invention est de disposer d'un système susceptible d'être
30 efficace à des températures supérieures à 300°C et, éventuellement, qui n'entraîne qu'une production limitée de N₂O lorsqu'il est utilisé dans le traitement de gaz en présence d'hydrocarbure.

Dans ce but, selon un premier mode de réalisation de l'invention, le procédé de traitement de gaz pour la réduction des émissions des oxydes d'azote est caractérisé en
35 ce qu'on utilise une composition catalytique comprenant du ruthénium sur un support qui est soit un support à structure rutile, soit un support contenant un alcalin, un alcalino-terreux ou une terre rare, le ruthénium ayant été déposé sur le support sous forme d'un sel, d'un sol ou d'un complexe.

Selon un second mode de réalisation de l'invention, le procédé de traitement de gaz pour la réduction des émissions des oxydes d'azote est caractérisé en ce qu'on utilise une composition catalytique dont la phase catalytique comprend du ruthénium et de l'étain.

5 D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention apparaîtront encore plus complètement à la lecture de la description qui va suivre, ainsi que des divers exemples concrets mais non limitatifs destinés à l'illustrer.

Le procédé selon le premier mode de réalisation de l'invention utilise une composition dont une caractéristique est la combinaison du ruthénium avec un support
10 spécifique.

Ce support peut tout d'abord être un support à structure rutile. Comme support de ce type, on peut citer l'oxyde de titane ou l'oxyde d'étain SnO_2 .

Le support peut aussi être un support qui contient un alcalin, un alcalino-terreux ou une terre rare. Par terre rare on entend les éléments du groupe constitué par l'yttrium
15 et les éléments de la classification périodique de numéro atomique compris inclusivement entre 57 et 71.

Comme support de ce type, on peut mentionner les spinelles contenant un alcalino-terreux du type MgAl_2O_4 . On peut aussi citer comme autres supports les aluminés, les silices, l'oxyde de titane de structure anatase, les supports à base d'oxyde
20 de titane de structure anatase et d'oxyde de tungstène ($\text{TiO}_2\text{-WO}_3$) ou à base d'oxyde de titane de structure anatase et d'oxyde de vanadium ($\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$), ces supports en alumine, silice ou à base d'oxyde de titane étant dopés par au moins un élément choisi parmi les alcalino-terreux et les terres rares. Comme alcalino-terreux, on peut citer le baryum ou le strontium plus particulièrement. Comme terre rare, on peut citer le
25 lanthane notamment.

Comme autres supports utilisables, on peut mentionner l'oxyde de cérium ainsi que les mélanges oxyde de cérium-oxyde de zirconium dans lesquels l'oxyde de cérium peut être majoritaire ou non. On peut aussi utiliser des mélanges oxyde de terre rare-oxyde de zirconium, la terre rare pouvant être notamment le lanthane.

30 Les supports contenant un alcalin ou un alcalino-terreux peuvent être choisis aussi parmi les zéolites. Comme autre support contenant des terres rares, on peut citer les phosphates de terres rares. On peut enfin mentionner l'oxyde de magnésium. On peut bien entendu utiliser comme support un mélange des composés supports qui viennent d'être décrits.

35 La quantité de ruthénium est généralement comprise entre 0,1% et 10% en masse de ruthénium métal par rapport au support. Cette quantité peut être plus particulièrement comprise entre 0,5 et 5%.

La composition de l'invention peut comprendre en outre dans sa phase catalytique de l'étain, du manganèse, du bismuth, du cuivre ou encore un élément choisi dans le groupe VIII de la classification périodique comme le fer, le cobalt, le rhodium, le platine et le palladium.

5 La composition catalytique du premier mode de réalisation est obtenue par un procédé dans lequel le ruthénium est déposé sur le support sous forme d'un sel, d'un sol ou d'un complexe du ruthénium. Le sel peut être par exemple un chlorure, un nitrate, un acétate ou un formiate de ruthénium. Comme complexes du ruthénium, on peut citer les complexes acétylacétonate, carbonyle ou EDTA.

10 Le dépôt du ruthénium sous forme d'un oxyde de type pérovskite est exclu de la présente invention.

Le dépôt sur le support peut se faire par échange ou par imprégnation à sec. L'imprégnation à sec consiste à ajouter au produit à imprégner un volume d'une solution aqueuse de l'élément à déposer qui est égal au volume poreux du solide à imprégner.

15 Selon le second mode de réalisation de l'invention, on utilise une composition dont la caractéristique essentielle est la nature de sa phase catalytique. Comme indiqué plus haut, cette composition comprend une phase catalytique à base de ruthénium et d'étain. La composition utilisée selon ce second mode de réalisation peut se présenter sous différentes formes.

20 Il peut s'agir tout d'abord d'une composition massique. On entend par là que le ruthénium et l'étain sont présents d'une manière homogène dans l'ensemble du volume de la composition et non pas, par exemple, en surface de celle-ci. Dans ce cas, la teneur en ruthénium est de préférence d'au moins 10% atomique.

Il peut aussi s'agir d'une composition supportée. Dans ce cas, la phase catalytique à base de ruthénium et d'étain peut être mise sur tout type de support utilisé habituellement dans ce domaine technique comme l'alumine, la silice, l'oxyde de titane, l'oxyde de zirconium, les oxydes de lanthanides, les oxydes de type spinelle, les zéolites, les silicates, les phosphates de silicoaluminium cristallins, les phosphates d'aluminium cristallins les phosphates de terres rares ou les mélanges de ces supports.

30 Dans le cas de la composition supportée, la teneur en ruthénium peut être comprise entre 0,1 et 50%, plus particulièrement entre 0,5 et 10%, teneur exprimée en masse de ruthénium métal par rapport au support.

Le rapport entre le ruthénium et l'étain dans la composition peut varier. Plus particulièrement, le rapport atomique Sn/Ru peut varier entre 0,1 et 10. C'est dans cette
35 gamme de rapport que les résultats sont les meilleurs. Ce rapport peut être encore plus particulièrement compris entre 1 et 6. Les valeurs données ci-dessus pour le rapport Sn/Ru s'appliquent aux deux modes de réalisation de l'invention.

Le ruthénium et l'étain peuvent être présents, au moins partiellement, sous la forme d'un alliage ruthénium/étain.

Les compositions catalytiques à base de ruthénium et d'étain sont préparées d'une manière connue en soi. On pourra se référer à EP-A-539274, FR-A-2740707 et
5 FR-A-2740708 dont l'enseignement est incorporé ici. Dans le cas des compositions supportées, le ruthénium est déposé de préférence sur le support par l'intermédiaire d'un sel, d'un sol ou d'un complexe du ruthénium. Ce qui a été mentionné plus haut sur les sels et complexes du ruthénium s'applique aussi ici. Lorsque l'on cherche à utiliser
10 des compositions dans lesquelles le ruthénium et l'étain sont présents dans la phase catalytique, au moins partiellement, sous la forme d'un alliage ruthénium/étain, on effectue un traitement de réduction par exemple par l'hydrogène de la composition une fois préparée.

Les compositions telles que décrites ci-dessus s'appliquent au traitement de gaz pouvant comprendre des oxydes d'azote en combinaison éventuellement avec des
15 oxydes de carbone et/ou des hydrocarbures, en vue de la réduction des émissions des oxydes d'azote notamment.

Les gaz susceptibles d'être traités par la présente invention sont, par exemple, ceux issus de turbines à gaz, de chaudières de centrales thermiques ou encore de moteurs à combustion interne. Dans ce dernier cas, il peut s'agir notamment de moteurs
20 diesel ou de moteurs fonctionnant en mélange pauvre.

L'invention s'applique ainsi au traitement des gaz qui présentent une teneur élevée en oxygène et qui contiennent des oxydes d'azote, en vue de réduire les émissions de ces oxydes. Par gaz présentant une teneur élevée en oxygène, on entend des gaz présentant un excès d'oxygène par rapport à la quantité nécessaire pour la
25 combustion stoechiométrique des carburants et, plus précisément, des gaz présentant en permanence un excès d'oxygène par rapport à la valeur stoechiométrique $\lambda = 1$. La valeur λ est corrélée au rapport air/carburant d'une manière connue en soi notamment dans le domaine des moteurs à combustion interne. En d'autres termes, l'invention s'applique au traitement des gaz issus de systèmes du type décrit au paragraphe
30 précédent et fonctionnant en permanence dans des conditions telles que λ soit toujours strictement supérieur à 1. Dans le cas des gaz présentant une teneur élevée en oxygène, l'invention s'applique ainsi, d'une part, au traitement des gaz de moteur fonctionnant en mélange pauvre (lean burn) et qui présentent une teneur en oxygène (exprimée en volume) généralement comprise entre 2,5 et 5% et, d'autre part, au
35 traitement des gaz qui présentent une teneur en oxygène encore plus élevée, par exemple des gaz de moteurs du type diesel, c'est à dire d'au moins 5% ou de plus de 5%, plus particulièrement d'au moins 10%, cette teneur pouvant par exemple se situer entre 5 et 20%.

Les gaz peuvent contenir des hydrocarbures et, dans un tel cas, une des réactions que l'on cherche à catalyser est la réaction HC (hydrocarbures) + NO_x.

Les hydrocarbures qui peuvent être utilisés comme agent réducteur pour l'élimination des NO_x sont notamment les gaz ou les liquides des familles des carbures saturés, des carbures éthyléniques, des carbures acétyléniques, des carbures aromatiques et les hydrocarbures des coupes pétrolières comme par exemple le méthane, l'éthane, le propane, le butane, le pentane, l'hexane, l'éthylène, le propylène, l'acétylène, le butadiène, le benzène, le toluène, le xylène, le kérosène et le gaz oil.

Les gaz peuvent contenir aussi comme agent réducteur, des composés organiques contenant de l'oxygène. Ces composés peuvent être notamment les alcools du type par exemple alcools saturés comme le méthanol, l'éthanol ou le propanol; les éthers comme l'éther méthylique ou l'éther éthylique; les esters comme l'acétate de méthyle et les cétones.

L'invention s'applique aussi au traitement de gaz ne contenant pas d'hydrocarbures ni de composés organiques comme agent réducteur.

Les compositions de l'invention peuvent permettre le traitement des gaz précités avec une production limitée de N₂O. Par production limitée de N₂O, on entend une production inférieure à 5% en volume de la conversion des NO_x en N₂O.

L'invention concerne aussi un système catalytique pour le traitement de gaz en vue de la réduction des émissions des oxydes d'azote, gaz qui peuvent être du type de ceux mentionnés précédemment. Ce système est caractérisé en ce qu'il comprend une composition catalytique telle que décrites plus haut.

Dans ce système, la composition catalytique peut se présenter sous diverses formes telles que granulés, billes, cylindres ou nid d'abeille de dimensions variables.

Les compositions peuvent aussi être utilisées dans des systèmes catalytiques comprenant un revêtement (wash coat) incorporant ces compositions, le revêtement étant disposé sur un substrat du type par exemple monolithe métallique ou en céramique.

Les systèmes sont montés d'une manière connue dans les pots d'échappement des véhicules dans le cas de l'application au traitement des gaz d'échappement.

L'invention concerne aussi enfin le procédé de fabrication des systèmes catalytiques précités mettant en oeuvre une composition catalytique du type décrit précédemment.

Des exemples non limitatifs vont maintenant être donnés. Dans les exemples, on entend par surface spécifique, la surface spécifique B.E.T. déterminée par adsorption d'azote conformément à la norme ASTM D 3663-78 établie à partir de la méthode BRUNAUER - EMMETT- TELLER décrite dans le périodique "The Journal of the American Society, 60, 309 (1938)".

Exemples

I - Synthèse des catalyseurs

5 Catalyseur 1

On part d'une solution de ruthénium ($\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) et on y ajoute une silice (Degussa Ox50 - $50\text{m}^2/\text{g}$). On laisse mûrir une heure et on neutralise avec de l'ammoniaque. Le pH final est de 11,5. Après agitation pendant 10 minutes, on centrifuge à 3000t/mn pendant 30 minutes. Le culot de centrifugation est repulpé dans 10 250ml d'eau déminéralisée et laissé en mûrissement à 20°C pendant 20 heures.

On introduit ensuite une solution de SnCl_2 ($12,5\text{g/l}$ à $0,25\text{ml/h}$). Après 24 heures de mûrissement à température ambiante, on sèche au Rotavapor sous vide léger à 80°C pendant 3 heures puis on passe à l'étuve de nouveau 3 heures. La phase active est ensuite réduite sous hydrogène à 500°C pendant 2 heures. La diffraction des rayons 15 X montre la présence d'une phase Ru_3Sn_7 avec un rapport molaire Sn/Ru de 2,3 (système cubique). La surface BET est de $50\text{m}^2/\text{g}$. Le catalyseur contient 0,60% en poids de ruthénium et un rapport atomique global Sn/Ru de 4.

Catalyseur 2

20 On prépare un catalyseur massique en suivant le mode de préparation du catalyseur 1 mais sans l'utilisation de silice. Le catalyseur préparé présente un rapport atomique Sn/Ru de 2,33 et une teneur en poids de ruthénium de 20,2% .

Catalyseur 3

25 On prépare par échange cationique un catalyseur sur un support silice du même type que celui utilisé dans la préparation du catalyseur 1. On chauffe à 30°C pendant 24 heures la silice et les solutions de ruthénium et d'étain. On sèche ensuite au Rotavapor puis on procède comme décrit dans l'exemple 1. Le catalyseur préparé présente un rapport atomique Sn/Ru de 4 et une teneur en poids de ruthénium de 0,625%.

30

Catalyseur 4

On prépare un catalyseur en suivant le mode de préparation du catalyseur 1 mais sans étape de réduction à l'hydrogène. Le catalyseur préparé présente un rapport atomique Sn/Ru de 1 et une teneur en poids de ruthénium de 0,625%.

Catalyseur 5

On prépare un catalyseur en suivant le mode de préparation du catalyseur 1. Le catalyseur préparé présente un rapport atomique Sn/Ru de 6,2 et une teneur en poids de ruthénium de 5%.

5

II - Tests catalytiques

On charge 50mg du catalyseur en poudre dans un réacteur en quartz. La poudre utilisée a préalablement été granulée à 0,125 et 0,250mm.

10 Le mélange réactionnel à l'entrée du réacteur a la composition suivante (en volume) pour les essais réalisés en présence d'un réducteur (réduction):

- NO = 300 vpm
- C₃H₆ = 300 vpm
- CO = 350 vpm
- 15 - O₂ = 10%
- CO₂ = 10%
- H₂O = 10%
- N₂ = qsp 100%

Le débit global est de 30 NI/h.

20 La VVH est comprise entre 400000 et 500000 h⁻¹.

Certains essais sont réalisés avec un mélange propane/propylène à raison de 150vpm chacun dans le mélange réactionnel total.

25 Pour les essais réalisés en l'absence de réducteur (décomposition), les débits de CO et de C₃H₆ sont supprimés et remplacés par un débit équivalent d'azote de manière à conserver la même VVH.

Les signaux de HC (C₃H₆), CO et NO_x (NO_x = NO + NO₂) sont enregistrés en permanence ainsi que la température dans le réacteur.

Le signal de HC est donné par un détecteur BECKMAN du type hydrocarbures totaux, basé sur le principe de la détection par ionisation de flamme.

30 Le signal de NO_x est donné par un analyseur de NO_x ECOPHYSICS, basé sur le principe de la chimie-luminescence.

Le signal de CO et N₂O est donné par un analyseur à infrarouge ROSEMOUNT.

35 L'activité catalytique est mesurée à partir des signaux HC (C₃H₆), CO et NO_x en fonction de la température lors d'une montée en température programmée de 150 à 700°C à raison de 15°C/mn et à partir des relations suivantes :

- Le taux de conversion de HC (THC) en % qui est donné par :

$T(HC) = 100(HC^0 - HC)/HC^0$ avec HC^0 signal de HC à l'instant $t = 0$ qui correspond au signal de HC obtenu avec le mélange réactionnel lors du by-pass du réacteur catalytique et HC est le signal de HC à l'instant t .

- Le taux de conversion des CO (TCO) en % qui est donné par :

- 5 $T(CO) = 100(CO^0 - CO)/CO^0$ avec CO^0 signal de CO à l'instant $t = 0$ qui correspond au signal de CO obtenu avec le mélange réactionnel lors du by-pass du réacteur catalytique et CO est le signal de CO à l'instant t .

- Le taux de conversion des NO_x (TNO $_x$) en % qui est donné par :

- 10 $T(NO_x) = 100(NO_x^0 - NO_x)/NO_x^0$ avec NO_x^0 signal de NO_x à l'instant $t = 0$ qui correspond au signal de NO_x obtenu avec le mélange réactionnel lors du by-pass du réacteur catalytique et NO_x est le signal de NO_x à l'instant t .

Du fait que les catalyseurs peuvent s'activer dans les conditions du tests, l'activité catalytique est donnée lors du second passage consécutif en test dans les mêmes conditions.

15

EXEMPLE 1

On utilise le catalyseur 1. Les résultats sont donnés dans le tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1

20

Température (°C)	T _{CO} (%)		T _{HC} (%)		T _{NO_x} (%)		T _{N₂O} (%)
	1er test	sec. test	1er test	sec.test	1er test	sec. test	1er test et sec. test
200	0	0	0,7	0	0	0	0
250	0	0,1	1,0	0	0	0	0
300	2,4	6,6	2,7	1,7	0,2	0	0
350	45,1	35,8	51,8	41,7	11,2	2,6	0
400	91,5	88,6	94,2	96,3	36,1	27,0	0
450	100	100	100	100	27,5	17,9	0
500	100	100	100	100	18,0	8,7	0
550	100	100	100	100	12,6	4,9	0
600	100	100	100	100	8,5	2,6	0
650	100	100	100	100	6,9	1,2	0
700	100	100	100	100	6,3	1,0	0

EXEMPLE 2

On utilise le catalyseur 2. Les résultats sont donnés dans le tableau 2 ci-dessous.

Tableau 2

Température (°C)	T _{CO} (%)		T _{HC} (%)		T _{NOx} (%)		T _{N2O} (%)
	1er test	sec. test	1er test	sec. test	1er test	sec. test	1er test et sec. test
200	1,1	0,3	0	0	0	0	0
250	8,2	3,0	1,5	0,8	0	0	0
300	43,3	27,4	11,4	7,2	0	0	0
350	86,5	78,4	65,0	61,6	8,0	5,2	0
400	100	96,8	97,1	96,5	33,3	34,0	0
450	100	100	100	100	24,3	23,8	0
500	100	100	100	100	14,2	13,6	0
550	100	100	100	100	7,2	7,1	0
600	100	100	100	100	4,5	3,4	0
650	100	100	100	100	2,6	1,7	0
700	100	100	100	100	2,6	0,9	0

EXEMPLE 3

On utilise le catalyseur 3 mais avec un mélange propane/propène. Les résultats
5 sont donnés dans le tableau 3 ci-dessous.

Tableau 3

Température (°C)	T _{CO} (%)		T _{HC} (%)		T _{NOx} (%)		T _{N2O} (%)
	1er test	sec. test	1er test	sec. test	1er test	sec. test	1er test/ sec. test
200	2,0	1,1	0,1	1,0	0	0	0/0
250	9,6	1,6	0,4	2,0	0	0	0/0
300	48,1	16,8	7,1	6,3	0	1,0	0/0
350	94,9	77,4	51,0	41,8	23,3	18,9	1,7/0,9
400	100	95,4	62,1	54,3	25,5	34,0	0,7/0,2
450	100	100	72,6	60,4	13,7	22,4	0,8/0
500	100	100	86,8	72,1	7,2	13,8	0,3/0
550	100	100	96,8	87,9	3,6	8,9	0
600	100	100	100	96,6	4,2	5,9	0
650	100	100	100	100	8,5	4,5	0
700	100	100	100	100	8,7	5,2	0

EXEMPLE 4

On utilise le catalyseur 3 mais en l'absence de réducteur (décomposition), c'est à dire sans CO ni C_3H_6 . Les résultats sont donnés dans le tableau 4 ci-dessous.

Tableau 4

5

Température (°C)	TNO _x (%)		TN ₂ O (%)
	1er test	sec. test	1er test et sec. test
200	0,5	0,2	0
250	1,3	1,0	0
300	8,0	3,4	0
350	39,6	27,0	0
400	29,8	33,0	0
450	18,2	20,9	0
500	11,3	11,8	0
550	5,8	6,4	0
600	4,4	4,1	0
650	4,4	5,6	0
700	6,7	7,1	0

EXEMPLE 5

On utilise les catalyseurs 4 et 5. Les valeurs T(NO_x) les plus élevées obtenues en réduction et en décomposition sont données dans les tableaux qui suivent.

10

Tableau 5

Essais réalisés en Réduction

Catalyseur	T(NO _x) /Température	
	1er passage	2ème passage
5	37%/390°C	40%/360°C

Tableau 6
Essais réalisés en Décomposition

Catalyseur	T(NO _x) /Température	
	1er passage	2ème passage
4	15%/530°C	12%/450°C

- 5 L'ensemble des exemples montrent une activité maximale du catalyseur généralement située au dessus de 350°C ainsi que l'absence de formation de N₂O.

REVENDICATIONS

- 1- Procédé de traitement de gaz pour la réduction des émissions des oxydes d'azote, caractérisé en ce qu'on utilise une composition catalytique comprenant du ruthénium sur un support qui est soit un support à structure rutile, soit un support contenant un alcalin, un alcalino-terreux ou une terre rare, le ruthénium ayant été déposé sur le support sous forme d'un sel, d'un sol ou d'un complexe.
- 2- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la quantité massique de ruthénium métal est comprise entre 0,1% et 10% par rapport au support.
- 3- Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le support à structure rutile est l'oxyde de titane ou l'oxyde d'étain.
- 4- Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le support est choisi parmi les spinelles; l'oxyde de cérium; les mélanges oxyde de cérium-oxyde de zirconium; les mélanges oxyde de terre rare-oxyde de zirconium; les zéolite; les phosphates de terres rares; l'oxyde de magnésium; les alumines; les silices; l'oxyde de titane de structure anatase; les supports à base d'oxyde de titane de structure anatase et d'oxyde de tungstène ou à base d'oxyde de titane de structure anatase et d'oxyde de vanadium, ces alumines, silices, oxyde de titane ou supports à base d'oxyde de titane étant dopés par au moins un élément choisi parmi les alcalino-terreux et les terres rares; ou les mélanges de supports précités.
- 5- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on utilise une composition catalytique comprenant en outre de l'étain.
- 6- Procédé de traitement de gaz pour la réduction des émissions des oxydes d'azote, caractérisé en ce qu'on utilise une composition dont la phase catalytique comprend du ruthénium et de l'étain.
- 7- Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'on utilise une composition catalytique massique.
- 8- Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'on utilise une composition catalytique supportée.

- 9- Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'on utilise une composition dont le support est choisi parmi l'alumine, la silice, l'oxyde de titane, l'oxyde de zirconium, les oxydes de lanthanides, les oxydes de type spinelle, les zéolites, les silicates, les phosphates de silicoaluminium cristallins, les phosphates d'aluminium cristallins, les phosphates de terres rares ou un mélange de ces supports.
- 10- Procédé selon l'une des revendications 5 à 9, caractérisé en ce qu'on utilise une composition dans laquelle le rapport atomique Sn/Ru varie entre 0,1 et 10.
- 10 11- Procédé selon l'une des revendications 5 à 10, caractérisé en ce qu'on utilise une composition qui a subi un traitement de réduction.
- 15 12- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on traite un gaz d'échappement de moteurs diesel ou de moteurs fonctionnant en mélange pauvre.
- 13- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la teneur en oxygène des gaz est d'au moins 5% en volume.
- 20 14- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on traite un gaz en présence d'un hydrocarbure ou d'un composé organique contenant de l'oxygène.
- 25 15- Système catalytique pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé en ce qu'il comprend une composition catalytique telle que définie dans l'une des revendications 1 à 11.
- 30 16- Procédé de fabrication d'un système catalytique selon la revendication 15, caractérisé en ce qu'on met en oeuvre une composition catalytique telle que définie dans l'une des revendications 1 à 11.

INSTITUT NATIONAL

de la

PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE

PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la rechercheFA 545680
FR 9708214

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
E	EP 0 781 592 A (COSMO SOGO KENKYUSHO KK ;COSMO OIL CO LTD (JP)) 2 juillet 1997 * abrégé; revendication 1; exemple 5 *	1,4-6, 8-12, 14-16
X	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 097, no. 007, 31 juillet 1997 & JP 09 075730 A (RIKEN CORP), 25 mars 1997, * abrégé *	1,2,5,6, 12
A	--- US 5 354 914 A (GUBITOSA GUISEPPE ET AL) 11 octobre 1994 * abrégé *	1,2,4-6, 10
A	--- US 4 490 482 A (MATHIEU PIERRE) 25 décembre 1984 * revendication 1 * -----	1-3,5-7, 10,11, 15,16
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		B01D B01J
Date d'achèvement de la recherche 10 mars 1998		Examineur Faria, C
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1

EPO FORM 1500 03.92 (P04C13)

